

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-175253  
 (43)Date of publication of application : 23.06.1992

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
 C04B 24/32  
 C04B 28/04  
 //(C04B 28/04  
 C04B 24:26  
 C04B 24:32 , )

(21)Application number : 02-298960

(71)Applicant : N M B:KK

(22)Date of filing : 06.11.1990

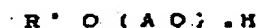
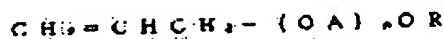
(72)Inventor : TANAKA YOSHIO  
 OGAWA HIDEO  
 TSUCHIYA TADASHI

## (54) AGENT FOR PREVENTING LOWERING OF FLUIDITY OF CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an agent for preventing the lowering of fluidity of a cement composition and having excellent effect to prevent the lowering of slump by using a polyether compound or its salt having a specific composition as an active component.

CONSTITUTION: Maleic anhydride is copolymerized with a polyalkylene glycol allyl alkyl ether of formula I (A is 2-4C alkylene; R is 1-20C alkyl; n is 1-90) and the copolymer is mono-esterified with an alkyl polyalkylene glycol of formula II (R' is 1-4C alkyl; m is 2-16) to obtain a polyether compound. A concrete example of the polyether compound is hexaethylene glycol allyl methyl ether- malic acid butyltetraethylene glycol tetrapropylene glycol monoester. The objective agent for preventing the lowering of fluidity of a cement composition can be produced by using the compound or its salt as an active component.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-175253

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

C 04 B 24/26

A

2102-4G

H

2102-4G

A

2102-4G

2102-4G

//(C 04 B 24/32  
28/04  
28/04  
24:26  
24:32)

2102-4G

2102-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 セメント組成物の流動性低下防止剤

⑮ 特 願 平2-298960

⑯ 出 願 平2(1990)11月6日

⑰ 発明者 田 中 義 夫 東京都狛江市和泉本町4-4-3-904  
⑰ 発明者 小 川 秀 男 神奈川県海老名市大谷4388-4-201  
⑰ 発明者 土 谷 正 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722  
⑱ 出 願 人 株式会社エヌエムビー 東京都港区六本木3丁目16番26号  
⑲ 代 理 人 弁理士 南 孝 夫 外1名

明 細 書

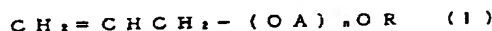
1. 発明の名称

セメント組成物の流動性低下防止剤

2. 特許請求の範囲

1) 無水マレイン酸と

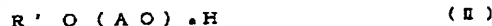
一般式 I、



(式中、Aは炭素数2～4個のアルキレン基であり、Rは炭素数1～20個のアルキル基であり、nは1～90の整数である)、

で示されるポリアルキレングリコールのアリル・アルキルエーテルとの共重合物を、

一般式 II、



(式中、Aは炭素数2～4個のアルキレン基であり、R'は炭素数1～4個のアルキル基であり、mは2～16の整数である)、

で示されるアルキルポリアルキレングリコールによりモノエステル化して得られるポリエーテル化合物あるいはその塩からなることを特徴と

するセメント組成物の流動性低下防止剤。

2) 上記ポリエーテル化合物の重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で5,000～500,000であることを特徴とする請求項1)に記載のセメント組成物の流動性低下防止剤。

3) 上記ポリエーテル化合物の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、低級アミン塩、低級アミノアルコール塩のいずれかの塩であることを特徴とする請求項1)に記載のセメント組成物の流動性低下防止剤。

3. 発明の詳細な説明:

(産業上の利用分野)

本発明は、セメント組成物の流動性低下防止剤に関するものである。

さらに、詳しく言えば、本発明は、セメント組成物が混練り後、時間の経過と共にその流動性が次第に低下する傾向を低減せしめるための流動性低下防止剤に関するものである。

ここで、セメント組成物とは、セメント単味またはこれに骨材を配合した物に必要に応じて

各種の混和材料を加えたものに水を加えて混練りしてなる混練り物を指称するものであり、例示すれば、セメントペースト、セメントグラウト、モルタル、コンクリート等があげられる。

(背景技術)

セメント組成物において一般に減水剤(含、AE減水剤)が用いられており特にコンクリートの流動性を高める高性能減水剤が広く用いられている。ところで、一般に高性能減水剤は、通常の減水剤を用いた場合に比較すると、混練り後のコンクリートのスランプが、時間の経過と共に、次第に低下していく(スランプ低下)傾向すなわちスランプ低下する傾向が著しいという問題を有する。

現在、建設工事に使用されているコンクリートの大半は、生コンクリートによって供給されているが、前記の混練り後の時間経過によるスランプの低下を防止するために、打設直前に、高性能減水剤を追加する方法、いわゆる現場添加あるいは後添加という手段が採られている。

ものは流動性持続の点に問題があった。

また、芳香族アミノスルホン酸とホルマリンとの縮合物塩が報告されているが(特開平1-113419参照)、経済性の点に問題があった。

さらに、ポリカルボン酸の塩が公表されているが(特開昭58-74552参照)、このものは、低使用量で高減水性を示すもののスランプ低下防止性能においては十分なものとはいえず、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルマレイン酸エステル共重合体が公表されているが(特開平2-163108参照)、実施例記載のものは従来のメント分散剤に比べセメント分散剤としての使用量が多く、コンクリートの凝結時間も非常に長くなり、かつ、運行する空気量も多くなるということにより、実用性に乏しく、経済的にも高価となるという問題点を有する。

(発明の開示)

本発明者らは、上記の如き従来技術の問題点

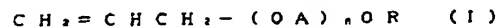
しかしながら、建設現場におけるこのような添加方法は、そのための専用の設備並びに技術者を必要とし、また、作業工程も必然的に増加し、煩雑となる。

そこで、これらの問題点を解消するためにセメント組成物の粉末状の流動性低下防止剤が実用化されている。例えば、オレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合物(特開昭60-16851参照)やスチレンと無水マレイン酸の共重合物(特開昭63-310756参照)の様な水に不溶性の化学物質を含むセメント分散剤がその例である。しかしながら、これら既知の粉末状の流動性低下防止剤は長期保存による品質の経時安定性に問題があり、このためスランプ低下防止剤としての性能が、時間により変化するという問題点を有している。

他の例として、アクリル酸エステルまたは、メタクリル酸エステルの重合体で、平均分子量1000~15000の化合物も報告されているが(特開昭60-161365参照)、この

を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明の流動性低下防止剤を提供することに成功した。

本発明の流動性低下防止剤に使用するポリエーテル化合物は、無水マレイン酸と一般式Ⅰ、



(式中、Aは炭素数2~4個のアルキレン基であり、Rは炭素数1~20個のアルキル基であり、nは1~80の整数である)、

で示されるポリアルキレングリコールのアリル・アルキルエーテルとの共重合物を、

一般式Ⅱ、



(式中、Aは炭素数2~4個のアルキレン基であり、R'は炭素数1~4個のアルキル基であり、mは2~16の整数である)、

で示されるアルキルポリアルキレングリコールによりモノエステル化して得られるポリエーテル化合物あるいはその塩である。その好ましい

例は重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で 5,000 から 500,000 の範囲にある重合物があげられる。その具体例を示すと、ヘキサエチレングリコール・アリル・メチルエーテルマレイン酸アチルトetraエチレングリコールテトラプロピレングリコールモノエステル、ヘキサエチレングリコール・アリル・メチルエーテルマレイン酸メチルトetraエチレングリコールモノエステル、ドデカエチレングリコール・アリル・メチルエーテルマレイン酸メチルオクタエチレングリコールモノエステル、ヘキサエチレングリコール・アリル・メチルエーテルマレイン酸メチルオクタエチレングリコールモノエステル、ポリエチレングリコール ( $n = 22$ )・アリル・メチルエーテルマレイン酸メチルドデカエチレングリコールモノエステル、ポリエチレングリコール ( $n = 45$ )・アリル・メチルエーテルマレイン酸メチルドデカエチレングリコールモノエステル、ポリエチレングリコール ( $n = 80$ )・アリル・メチルエー

テルマレイン酸メチルドデカエチレングリコールモノエステル、あるいはそれらの塩等である。それらの塩の好ましい例は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、低級アミン塩、低級アミノアルコール塩のいずれかの塩である。このポリエーテル化合物は、ここに示される化合物に限られるものではなく、またその製造方法についても例えば重合開始剤の種類や重合方法等は特定されない。

上記ポリエーテル化合物は、通常のセメント分散剤のセメント粒子への吸着速度に比較し、きわめて遅い吸着速度を有しており、添加直後では、セメント粒子にはほとんど吸着されず、大部分は液相中に存在し、従ってセメント粒子への分散はわずかである。時間の経過と共に、例えば、通常、30分ないし60分程度で、上記のポリエーテル化合物が徐々にセメント粒子に吸着し、セメント分散性を発現する。かくしてセメント組成物は長時間にわたって流動性が保持され、コンクリートに使用された場合には

スランプ低下の防止効果が得られる。

近年、生コンクリートの運搬に時間を要することが多くそのためスランプは、経時的に低下するという問題が存在するが、本発明に係わるセメント組成物の流動性低下防止性を有する前記のポリエーテル化合物を添加することにより生コンクリートのスランプ低下は、僅れて防止される。

セメント組成物の流動性低下防止性を有する上記のポリエーテル化合物をコンクリートに使用する場合のその使用量は、格別特定されるものではないが、基本的にはコンクリートのスランプ低下の速度に関連しており、コンクリートの打設時に所望のスランプが維持できるようにセメント粒子を分散させる量でありさえすればよい。

例えば、コンクリートの温度が20℃で、混練り時のスランプ(18cm)を維持するためには、上記ポリエーテル化合物をセメントに対して、通常は、0.01~2.0%使用するの

が適量である。

上記のポリエーテル化合物をコンクリートに使用する場合には、コンクリートの製造プラント内で、コンクリートの混練り時に添加することが好ましいが、混練り後に添加してもよい。

上記のポリエーテル化合物は、これを減水剤、特に高性能減水剤の使用されている生コンクリートの混練り時に添加すると、高流動性が維持され経時的にスランプが低下することなく、建設現場における作業能率の向上に寄与すると共に硬化コンクリートにおける欠陥部発生を防止してコンクリートの品質向上に寄与する。

以下に実施例、試験例を掲げ、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例

a) 本実施例で使用したポリエーテル化合物

以下の記述においては、ポリエーテル化合物をFLPAと略記し、そのサンプルの名称をFLPA-1~7とし、表1に示す。

サンプル名 1)	分析結果 2)
	Mw
FLPA-1	15, 000
2	8, 000
3	15, 000
4	12, 000
5	15, 000
6	20, 000
7	40, 000

注一) FLPA-1: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール・アリル・メチルエーテル・マ  
レイン酸<sup>2</sup>・チオエチレン<sup>3</sup>・リコール・チオラフ<sup>4</sup>・ロビ<sup>5</sup>・レンク<sup>6</sup>・リ  
コール・メキステル。  
FLPA-2: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール・アリル・メチルエーテル・マ  
レイン酸<sup>2</sup>・ベキエチレン<sup>3</sup>・リコール・メキステル。  
FLPA-3: ト<sup>7</sup>・チ<sup>8</sup>・カエチレン<sup>9</sup>・リコール・アリル・メチルエーテル・  
マレイン酸<sup>2</sup>・メチルエチレン<sup>10</sup>・リコール・メキステル。  
FLPA-4: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール・アリル・メチルエーテル・マ  
レイン酸<sup>2</sup>・ベキエチレン<sup>3</sup>・リコール・メキステル。  
FLPA-5: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール(n=22)・アリル・メチルエ  
ーテル・マレイン酸<sup>2</sup>・チ<sup>8</sup>・カエチレン<sup>9</sup>・リコール・メキステル。  
FLPA-6: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール(n=45)・アリル・メチルエ  
ーテル・マレイン酸<sup>2</sup>・チ<sup>8</sup>・カエチレン<sup>9</sup>・リコール・メキステル。  
FLPA-7: ベキエチレン<sup>1</sup>・リコール(n=80)・アリル・メチルエ  
ーテル・マレイン酸<sup>2</sup>・チ<sup>8</sup>・カエチレン<sup>9</sup>・リコール・メキステル。  
2) ポリエチレン・リコール換算の重量平均  
分子量(M<sub>w</sub>)。

サンプル、FLPA-1~7を、それぞれ表-2に示す配合条件(ロ)により、セメント・砂・砂利・および水と一鉢に混ぜて、コンクリートを製造し、各サンプルによるスランプ低下防止効果を確認した。比較例1は、表-2に示す配合条件(イ)、比較例2、3は表-2に示す配合条件(ロ)により行った。JIS A 6204に準拠してコンクリート試験を行った。その測定結果を、表-3、表-4に示す。混ぜ直後の空気量は、空気調整剤、市販の空気速行剤及びあるいは消泡剤を必要に応じて使用して、4.5±0.5容積%に調整した。

表 - 2 配合条件

配合セメント比 W/C(%)	水・セメント比	経骨材率 s/a(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )	
			C	W
(イ)	63.4	4.9	320	203
(ロ)	51.9	4.7	320	166

### 使用材料

セメント：普通ポルトランドセメント

(3 鈷柄等量混合: 比重 3.16)

細骨材：大井川水系摩陵砂、木更津屋山砂

の混合砂（比重 2.62、FM 2.71）

粗骨材：東京都青梅産硬質砂岩碎石

(比重 2.84、MS 20mm)

## 高性能滅水劑

BNSF: ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物

MSF : メラミンスルホン酸塩とホルマリン縮合物

表-3 コンクリート試験結果(その1) 1)

No	サンプル		コンクリートのスランブ値 (cm) [空気量 (容積%) ] 3)			
	種類	使用量 2)	直後	30分後	60分後	90分後
比較例	1	フ・レイン	---	19.0[2.0]	17.0[2.0]	15.5[1.8]
	2	BNSF	0.50	18.0[4.4]	10.5[4.1]	6.5[3.8]
	3	MSF	0.60	18.5[4.2]	9.5[4.0]	6.5[3.9]
実施例	1	FLPA-1	0.30	10.0[4.0]	20.0[4.2]	20.0[4.3]
	2	FLPA-1	0.40	13.0[4.6]	20.5[4.2]	21.0[4.6]
	3	FLPA-2	0.20	14.0[4.5]	21.0[4.5]	23.0[4.2]
	4	FLPA-2	0.30	15.5[4.7]	24.0[4.0]	24.0[3.9]
	5	FLPA-3	0.30	10.0[4.4]	20.0[4.0]	19.5[4.3]
	6	FLPA-3	0.40	12.0[4.3]	22.5[4.0]	21.0[4.8]
	7	FLPA-4	0.30	8.0[4.5]	17.0[4.3]	20.0[4.3]
	8	FLPA-4	0.40	9.0[4.8]	19.0[4.0]	22.0[4.3]
	9	FLPA-5	0.30	11.0[4.8]	19.5[4.3]	19.0[4.0]
	10	FLPA-5	0.40	13.0[4.4]	22.0[4.0]	20.0[4.2]
	11	FLPA-6	0.30	12.0[4.9]	19.0[4.7]	20.0[4.6]
	12	FLPA-6	0.40	11.0[4.5]	21.0[4.3]	20.0[4.0]
	13	FLPA-7	0.40	5.0[4.0]	8.0[4.0]	10.0[4.0]
	14	FLPA-7	0.50	8.0[4.0]	8.0[4.0]	13.0[4.2]

注-1) 練り混ぜは、強制練りミキサーを用いて行った。

2) セメントに対する固形分の重量%。

3) 経時変化における練り混ぜは、可傾式ミキサーを用いて、2回転/分で行った。

表-4 コンクリート試験結果(その2) 1)

No	サンプル		スランブ値 (cm)	空気量 (容積%)	凝結時間 (時-分)		28日圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
	種類	使用量 2)			始発	終結	
比較例	1	フ・レイン	---	2.0	5-40	7-50	329
	2	BNSF	0.50	4.4	5-30	7-30	407
	3	MSF	0.60	4.2	5-30	7-40	410
実施例	1	FLPA-1	0.30	4.0	10-00	12-30	489
	2	FLPA-1	0.40	4.6	13-30	15-30	490
	3	FLPA-2	0.20	4.5	15-30	18-50	482
	4	FLPA-2	0.30	4.7	17-30	20-30	463
	5	FLPA-3	0.30	4.4	9-00	11-30	475
	6	FLPA-3	0.40	4.3	12-00	14-00	495
	7	FLPA-4	0.30	4.5	10-00	13-00	494
	8	FLPA-4	0.40	4.8	12-30	15-00	475
	9	FLPA-5	0.30	4.8	8-30	10-00	485
	10	FLPA-5	0.40	4.4	10-00	13-00	475
	11	FLPA-6	0.30	4.9	7-30	9-30	494
	12	FLPA-6	0.40	4.5	9-00	11-00	515
	13	FLPA-7	0.40	4.0	5-30	7-00	505
	14	FLPA-7	0.50	4.0	6-00	8-00	488

注-1) 練り混ぜは、強制練りミキサーを用いて行った。

2) セメントに対する固形分の重量%。

表-3より、比較例2、比較例3の各スランプ値は、経時と共に低下しているのが認められるのに対して、実施例1～12の各スランプ値は、振練り直後では8～15cmと低いが30分後では19～24cmと増大しており90分後であっても殆ど低下せず、スランプ値が保持されていることが認められる。このように本発明の流動性低下防止剤は、コンクリートの振練り後のスランプ値が、長時間保持され、この防止剤により、スランプの低下が優れて防止されることが分かる。

(作用効果)

本発明によるセメント組成物の流動性低下防止剤を用いることにより、従来の高性能減水剤が抱えていたスランプ低下という問題が、解決され、高品質のコンクリートを製造することが可能となる。

特許出願人 日曹マスタービルダーズ株式会社

代理人 弁理士 南 孝 夫

代理人 弁理士 川 上 宣 男



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**